明細書

垂直磁気記録媒体、その製造方法、および磁気記録装置 技術分野

- [0001] 本発明は各種磁気記録装置に搭載される垂直磁気記録媒体、その製造方法、およびこの垂直磁気記録媒体を用いた磁気記録装置に関する。 背景技術
- [0002] 磁気記録の高密度化を実現する技術として、従来の長手磁気記録方式に代えて、記録磁化が媒体面内方向に対して垂直な垂直磁気記録方式が注目されつつある。垂直磁気記録媒体は主に、硬質磁性材料の磁気記録層と、磁気記録層を目的の方向に配向させるための下地層、磁気記録層の表面を保護する保護層、そしてこの記録層への記録に用いられる磁気へッドが発生する磁束を集中させる役割を担う軟磁性材料の裏打ち層から構成される。軟磁性裏打ち層は、ある方が媒体の性能は高くなるが、無くても記録は可能なため、除いた構成となる場合もある。このような軟磁性裏打ち層が無いものを単層垂直磁気記録媒体(略して単層垂直媒体)、あるものを二層垂直磁気記録媒体(略して二層垂直媒体)と呼ぶ。垂直磁気記録媒体(略して垂直媒体)においても、長手磁気記録媒体と同様、高記録密度化の為には、低ノイズ化と高熱安定性を両立することが必要である。
- [0003] 低ノイズ化は、磁性粒子を微細化すること、あるいは磁性粒子間の磁気的な相互作用を小さくすることで実現される。磁性粒子サイズの影響を含み、かつその粒間相互作用の大きさを表す指標の1つとして、磁気クラスターサイズと呼ばれるものがある。磁気クラスターは複数の磁性粒子からなり、粒間相互作用が小さいほど磁気クラスターサイズが小さく、低ノイズ化のためには磁気クラスターサイズを低減しなければならない。ただし、磁気クラスターサイズを小さくすることは、その体積を小さくすることを意味し、いわゆる熱揺らぎの問題が生じる。すなわち、書き込んだ信号の劣化が起こり、データが消失する。これを克服するためには、磁気記録層の垂直磁気異方性定数Kuを大きくしなければならない。また、信頼性を向上するために、耐環境性を向上して材料の腐食を防止することも必要である。

- [0004] 従来の長手磁気記録媒体では、これまでにさまざまな磁気記録層の組成、構造および非磁性下地層の材料等が提案されてきた。実用化されている磁気記録層は、Co、Crを有する合金(以下CoCr合金と略す)を用い、結晶粒界にCrを偏析させることにより、孤立した磁性粒子を得ている。CoCr合金を用いた例としては、磁気記録層にCoCrPt—Xを用い、Crの濃度を12~26原子%とし、かつ粒界のCr濃度の比率を粒内の1.4倍以上と高めることにより偏析構造を形成している例が挙げられる(例えば、特許文献2参照)。その他、CoCrPtBOが用いられる例もある(例えば、特許文献2参照)。
- [0005] その他の磁気記録層材料としては、グラニュラー磁気記録層と呼ばれる、粒界相として例えば酸化物や窒化物などの非磁性非金属の物質を用いた磁気記録層が提案されている(例えば、特許文献3、4参照)。
- [0006] グラニュラー磁気記録層材料で偏析構造を実現するために、250~500℃で0.1 ~10時間の熱処理を行う例がある(例えば、特許文献5、6参照)。最近では、CoCr Pt-SiO。磁気記録層を用いたグラニュラー媒体が提案されており、熱処理を行わなくとも、偏析構造の形成を実現している(例えば、非特許文献1参照)。また、非特許文献1では、グラニュラー媒体は、従来のCoCr合金材料を磁気記録層とする媒体と比較して媒体ノイズが低減できることや、熱安定性の指標であるKuが大きい確認されており、将来有望な材料として期待されている。
- [0007] この他、グラニュラー磁気記録層を用いた場合の耐腐食性を向上するために、通常用いられるカーボンを主体とする層と、Tiなどの金属の複数層からなる保護膜を適用した例もある(例えば、特許文献7参照)。
- [0008] 特許文献1:特開2002-358615号公報

特許文献2:特開平3-58316号公報

特許文献3:米国特許第5679473号明細書

特許文献4:特開2001-101651号公報

特許文献5:特開2000-306228号公報

特許文献6:特開2000-311329号公報

特許文献7:特開2001-43526号公報

非特許文献1:T. Oikawa, "Microstructure and Magnetic Properties of CoPtCr—SiO2 Perpendicular Recording Media", IEEE Transactions on Magnetics, 38(5), 1976-1978 (September, 2002)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 発明者は、長時間・高温の加熱工程を必要とせず生産性に優れるため、垂直媒体の磁気記録層としてグラニュラー磁気記録層材料を研究し、特にCoPtCr-M(Mは酸化物、窒化物、または酸化物および窒化物)グラニュラー垂直媒体の検討を行ってきた。グラニュラー垂直媒体においては、熱安定性確保の観点から、強磁性結晶粒となるCoPtCrの結晶性や配向性を高めること、低ノイズ化の観点からは、非磁性粒界層となる酸化物または窒化物による分離構造、すなわち偏析構造を形成することが重要である。
- [0010] 従来のグラニュラー構造を用いないCoCr合金では、粒界層においてCr濃度を高めて非磁性化させるために、20原子%前後の比較的高い濃度のCrが必要であった。一方、非磁性粒界層を酸化物または窒化物とするグラニュラー媒体においては、必ずしもCrを要しないと考えられる。ところが、発明者はCoPtCr-M系材料において、Crの役割に着目して検討を重ねた結果、Crの含有率を増すと、強磁性結晶粒間の磁気的な粒間相互作用が低減し、媒体ノイズを低減する効果があることが明らかとなった。ただしその反面、Kuが低下して熱安定性が劣化する結果、信号劣化が大きくなる傾向にあることも明らかとなった。Kuの低下を避けるためにCr量を低く抑える場合、分離構造を確保するために単純に非磁性粒界層の割合を増加させても、粒界層の領域が広がりすぎてしまう。この結果、結晶粒径が例えば約4nm以下にまで微細化し、本来強磁性となるべき結晶粒の内で常磁性化した粒子の割合が増加し、熱揺らぎの問題(熱安定性の劣化)が生じるという結果になる。従って、適度なCr量を含有した上で、Kuの低下を抑制し、かつ強磁性結晶粒間の磁気的な粒間相互作用を低減することが必要である。
- [0011] また、耐環境性の観点からは、Coコロージョンを抑制する必要がある。これを完全 に抑制するために、Tiなどの金属保護膜を用いる場合、例えば保護膜の総膜厚が5

nm以上という厚い膜厚を要する。その結果、磁性層〜磁気ヘッドの磁気スペーシン グが広がり、読み込みの際の感度が低下する他、書き込みの際は、ヘッドから発生す る書き込み磁界が低下してしまうというデメリットがある。

[0012] 発明者は鋭意検討した結果、Cr量が増加した時にKuが低下する要因としては、C r量を増加することにより強磁性結晶粒の結晶性および配向性が劣化するためであり、特に、磁気記録層の初期成長領域(下地層がある場合には、下地層と磁気記録層の界面部分、約2nm)における劣化が大きく、これがその上に続く結晶成長を阻害するためであることが明らかとなった。また、このように初期成長領域が存在する場合には、Coコロージョンが増加する傾向があった。一般的に、結晶質よりも非晶質の方が耐食性に劣る。このことから、わずかな欠陥をきっかけとして、初期成長層領域の非晶質構造に近い部分からCo原子が磁性膜表面に析出することが、Coコロージョン増加の原因の1つと考えられた。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、グラニュラー磁気記録層の初期成長領域の結晶性および配向性を改善し、低ノイズと熱安定性の両立を果たし、媒体性能の向上、すなわち高記録密度化を実現することにある。
- [0014] 本発明は、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層をRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素から構成し、前記磁気記録層を、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つを含有して構成し、前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下とすることを特徴とする。
- [0015] また、前記磁気記録層は、六方最密充填の結晶構造であって強磁性を有するCo、Pt、CrおよびBからなる結晶粒を、前記酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つからなる非磁性の結晶粒界が取り巻く構造であることが好ましい。

- [0016] また、前記磁気記録層を構成する結晶粒が、前記下地層の結晶粒上にエピタキシャル成長していることが好ましい。
- [0017] また、前記酸化物または窒化物が、Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、YまたはCeのうちの少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物であることが好ましい。
- [0018] また、前記下地層の直下にシード層をさらに設けることが好ましい。
- [0019] また、前記非磁性基体と前記下地層の間に軟磁性裏打ち層をさらに設けることが 好ましい。
- [0020] 本発明は、垂直磁気記録媒体の製造方法であって、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層をRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素からなるターゲットを用いたスパッタリング法により形成し、前記磁気記録層を、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物の少なくとも1つを含有し、組成比が、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、BがO.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする。
- [0021] 本発明は、磁気記録装置であって、非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、前記下地層はRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素からなり、前記磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つを含有し、前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であることを特徴とする垂直磁気記録媒体を有する

発明の効果

[0022] 以上のように、下地層をRu、Rh、Os、Ir、Ptあるいはこれらの中から選ばれた少な くとも1つの元素からなる合金材料にて構成し、その直上に形成されるCoPtCrB-M 系磁気記録層(Mは酸化物、窒化物、または酸化物および窒化物)に含有されるCr、B、酸化物、窒化物の量を適切に設定することにより、高いKuと低ノイズを両立することが可能となる。

12原子%以下のCr濃度において、Bが5原子%以下の添加量であり、下地層が前 [0023] 記材料の場合は、添加したBの内の大部分は下地層の結晶粒上に優先的に配置し 、強磁性結晶粒の核形成サイトになる。この結果、磁気記録層の成長初期から、良好 な結晶性を実現する。なお、添加したBの内の一部は、下地層の結晶粒界に配置さ れるが、粒界成分のMに含まれる酸素あるいは窒素により酸化あるいは窒化され、そ のまま非磁性の粒界成分として留まり、Mと同様な役割を果たす。一方、添加量が上 記範囲を超える場合は、下地層の結晶粒上で、Mに含まれる酸素あるいは窒素によ り、Bが酸化あるいは窒化される。すなわち、下地層表面の結晶面を覆いがちになっ てしまうために、逆に磁気記録層の結晶性を劣化させたり、結晶粒子の均一性を低 下させるなどの結果となる。このようなBの効果により、Crは12原子%以下で十分なノ イズ低減効果があり、かつKuが低下することがない。このように、比較的低いCr濃度 でノイズ低減効果をもたらすのは、Bが核形成サイトになり、Co結晶粒成長の起点に なる結果、従来は粒内に存在していたCrの一部が粒界へ偏析するためである。すな わち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気クラスターサイズ が低減するとともに磁気的な相互作用が低減する。加えて、初期成長領域での結晶 構造の乱れた部分が小さくなり、Co原子の移動が抑えられることにより、Coコロージ ョンが低減する。このようにして、グラニュラー磁気記録層の低ノイズ、高い熱安定性 および高耐食性を実現することが可能となるものである。

図面の簡単な説明

[0024] 「図1]本発明に係る二層垂直磁気記録媒体の断面模式図である。

[図2]本発明に係る単層垂直磁気記録媒体の断面模式図である。

[図3]BおよびCr濃度の変化による、垂直磁気異方性定数Kuの変化を示すグラフである。

[図4]BおよびCr濃度の変化による、磁気クラスターサイズの変化を示すグラフである

[図5]SiN濃度の変化による、保磁力Hcの変化を示すグラフである。 [図6]BおよびCr濃度の変化による、Co溶出量の変化を示すグラフである。 符号の説明

- [0025] 1、11 非磁性基体
 - 2 軟磁性裏打ち層
 - 3、13 シード層
 - 4、14 下地層
 - 5、15 磁気記録層
 - 6、16 保護層
 - 7、17 潤滑剤層
 - 131 第1のシード層
 - 132 第2のシード層

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。
- [0027] 図1は、本発明の垂直磁気記録媒体の第1の構成例を説明するための図で、2層 垂直媒体の構成を有している。垂直磁気記録媒体は、非磁性基体1上に、軟磁性裏 打ち層2、シード層3、下地層4、磁気記録層5、および、保護層6が順次積層され、さ らに、保護層6の上には潤滑剤層7が形成されて構成されている。
- [0028] また、図2は、本発明の垂直磁気記録媒体の第2の構成例を説明するための図で、 単層垂直媒体の構成を有している。垂直磁気記録媒体は、非磁性基体11上に、複 数層で構成されたシード層13、下地層14、磁気記録層15、および、保護層16が順 次積層され、さらに、保護層16の上には潤滑剤層17が形成されて構成されている。 シード層13は第1のシード層131、第2のシード層132から構成される。
- [0029] 本発明の垂直磁気記録媒体において、非磁性基体(非磁性基板)1、11としては、 通常の磁気記録媒体用に用いられるNiPメッキを施したAl合金や強化ガラス、あるい は結晶化ガラス等を用いることができる。また、基板加熱温度を100℃以内に抑える 場合は、ポリカーボネイト、ポリオレフィン等の樹脂からなるプラスチック基板を用いる こともできる。

- [0030] 軟磁性裏打ち層2は、磁気記録に用いる磁気ヘッドからの磁束を制御して記録・再生特性を向上するために形成することが好ましい層で、軟磁性裏打ち層を省略することも可能である。軟磁性裏打ち層としては、結晶性のNiFe合金、センダスト(FeSiAl)合金、CoFe合金等、微結晶性のFeTaC, CoFeNi, CoNiP等を用いることができるが、非晶質のCo合金、例えばCoNbZr、CoTaZrなどを用いることでより良好な電磁変換特性を得ることができる。なお、軟磁性裏打ち層2の膜厚の最適値は、磁気記録に用いる磁気ヘッドの構造や特性によって変化するが、他の層と連続成膜で形成する場合などは、生産性との兼ね合いから10nm以上500nm以下であることが望ましい。他の層の成膜前に、めっき法などによって、あらかじめ非磁性基体に成膜する場合、数μmと厚くすることも可能である。軟磁性裏打ち層は磁化を持つために、ノイズ源となりうる場合もある。反強磁性膜や硬磁性膜を軟磁性裏打ち層の直下に(あるいは直上に、あるいはこれらを交互に積層して)付与して軟磁性層磁化を基板面内方向に一定の強さで固定する方法や、軟磁性層を非磁性層と積層する方法により、軟磁性層起因のノイズを抑制することができる。
- [0031] シード層3、13は、下地層4、14の配向性を向上するために、下地層直下に形成することが好ましい層で、シード層は省略することも可能である。シード層は非磁性材料、軟磁性材料を用いることができる。
- [0032] シード層3、13の下層に軟磁性層裏打ち層を形成する場合は、軟磁性層裏打ち層の一部としての働きを担うことが可能な軟磁性材料がより好ましく用いられる。
- [0033] 軟磁性特性を示すシード層3、13の材料としては、NiFe, NiFeNb, NiFeB, NiFeCrなどのNi基合金や、Coあるいは、CoB, CoSi, CoNi, CoFe等のCo基合金とすることができる。Co、Niを同時に含むことも可能である。いずれの材料も、下地層4と同様、面心立方格子(fcc)あるいは六方最密充填(hcp)の結晶構造をとることが好ましい。なお、軟磁気特性向上のためには、Feの添加は有効であるが、下地層との格子整合性を考慮すると、Feの添加量は15%以下が好ましく、10%以下とすることが、さらに好ましい。
- [0034] 非磁性を示すシード層3、13の材料としては、NiP、NiFeCr等のNi基合金や、Co Cr等のCo基合金とすることができる。いずれの材料も、下地層4と同様、面心立方格

子(fcc)あるいは六方最密充填(hcp)の結晶構造をとることが好ましい。

- [0035] また、結晶格子整合性確保および結晶粒径制御などを機能分離する意味で、上記の軟磁性、非磁性材料のいずれかを積層して複数の層とし、例えば、第1のシード層 131、第2のシード層132のように構成することも可能である。
- [0036] 第1のシード層131を構成する場合は、第2のシード層132を良好に形成するため の材料を適宜選択可能であり、上述の材料に加えて、Ta、Ti、Cr、W、Vあるいはこ れらの合金材料を用いることができる。これらは結晶構造であってよく、あるいは非晶質の構造とすることができる。
- [0037] 下地層4、14は前述のように、磁気記録層5、15の結晶配向性、結晶粒径および 粒界偏析を好適に制御するために磁気記録層の直下に形成する層であり、Ru、Rh 、Os、IrまたはPtのうちから選ばれる1つの元素、あるいはRu、Rh、Os、Ir、Ptのうち から選ばれる元素を有する合金を用いる。これらの材料を用いた場合、磁気記録層 に含まれるBが優先的に下地層の結晶粒上に配置し、磁気記録層の強磁性結晶粒 の核形成サイトとなる。なお、十分にこのような効果を得るためには、Ru、Rh、Os、Ir 、Ptのうちから選ばれる元素を有する合金を用いる場合は、Ru、Rh、Os、Ir、Ptの 総含有量を90%以上とすることが好ましい。 下地層の結晶構造としては、直上の磁 気記録層の主成分であり六方最密充填(hcp)構造をとるCoのエピタキシャル成長を 促進するため、格子整合性を考慮して、hcp構造若しくは、面心立方格子(fcc)構造 であることが好ましい。また、軟磁性裏打ち層を設ける場合は、磁気記録層と軟磁性 裏打ち層との磁気的相互作用を遮断するために、下地層を非磁性とすることが好ま しい。下地層の膜厚は特に限定されるものではないが、記録再生分解能の向上や生 産性の観点からは、磁気記録層の結晶構造制御のために必要とされる最小限の膜 厚とすることが好ましく、下地層自体の結晶成長が充分得られる3nm以上が好ましい
- [0038] 磁気記録層5、15は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、さらに酸化物または 窒化物のうちの少なくとも1つを含有して構成される。
- [0039] 好ましくは、磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを有する強磁性結晶粒と、これを取り巻く非磁性結晶粒界から構成される。非磁性結晶粒界は酸化物または

窒化物のうちの少なくとも1つ、および強磁性結晶粒を構成する元素の一部で強磁性結晶粒から偏析した元素から構成される。

- [0040] 酸化物および窒化物は磁性粒子であるCoと固溶せず、分離構造を形成し易い。 すなわち、Co粒子同士が物理的に分離するため、粒間相互作用を小さくできる。な お、垂直媒体においては、従来の酸化物や窒化物を添加しないCoCr合金ではCr の偏析が起こり難く、Co粒子が分離した偏析構造を形成することが困難である。
- [0041] 磁性粒子がCoのみでは異方性が小さく、熱安定性が不十分であるために、Ptを添加することにより垂直磁気異方性を高める。
- [0042] 粒間相互作用を低減するには、前述の通り酸化物あるいは窒化物により、磁性粒子を物理的に分離することが有効である。しかし、単に粒界幅を広げた場合は単位面積あたりの磁性粒子数が低下する、すなわち1ビットに含まれる磁性粒子数が低下するため、これも熱安定性上好ましくない。従って、酸化物や窒化物で形成される粒界の幅が狭くとも、粒間相互作用を低減するために、粒間相互作用を低減させる効果のあるCrを添加する。
- [0043] しかしながら、Crの添加は、その量を増加させるとKuが低下し、熱安定性は低下する。従って、Cr添加量増加によるKuの低下を抑制するために、前述した下地層を適用した上でBを添加する。以上のようにして、低ノイズと熱安定性を両立すると共に、耐食性を向上させることができる。
- [0044] 磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下とする。酸化物および窒化物の総和は磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下とする(磁気記録層を構成する材料のモル数の総和を基準とする。なお、強磁性結晶粒の材料は、その平均組成を有する化合物として扱う。たとえばCo、Pt、Cr B の場合、平均分子量77.49の化合物としてモル数を計算する)。
- [0045] 組成比を上記の範囲とすることで、高いKuと低ノイズを両立し、かつ耐食性を向上することが可能となる。Bの添加量が上記範囲であれば、下地層の結晶粒上に優先的に配置し、強磁性結晶粒の核形成サイトになる。その結果、磁気記録層の磁性粒子は成長初期から、良好な結晶性を実現し、Kuの向上と耐食性の向上をもたらす。

Bの添加量が5%より大きい場合、Bは、酸化物または窒化物に由来する磁気記録層 内で化合物とならずに微量に存在する酸素あるいは窒素により酸化あるいは窒化さ れ、その役割を果たさず、逆に結晶性を劣化させる結果となる。

- [0046] Crを2原子%以上添加することにより、磁気クラスターサイズが低下してノイズ低減効果をもたらす。一方で、Cr添加量が12原子%を超えると、Kuが低下して熱的安定性が劣化する。Bの効果により、Crは12原子%以下の比較的低い濃度範囲でノイズ低減効果を示し、かつKuが低下することはない。このように、従来よりも低いCr濃度でノイズ低減効果をもたらすのは、Bが核形成サイトになり、Co結晶粒成長の起点になる結果、Bを添加しない場合には強磁性結晶粒内に存在していたCrの一部が結晶粒界へ偏析するためである。すなわち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気的な相互作用が低減する。
- [0047] Ptは、垂直磁気異方性を高めるために添加される。Pt量を高めるほどKuは大きくなるが、多すぎる場合はPtの結晶配向であるfcc構造が支配的になるため、逆にKuは低下する。従って、Ptの添加量は40原子%以下が好ましい。
- [0048] 強磁性結晶粒を構成する材料としては、この他に、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でNi、Ta等の元素を適宜添加することが可能である。また、非磁性結晶粒界を構成する元素または酸化物、窒化物が微量に混在する場合を排除するものではない。
- [0049] 酸化物、窒化物は偏析により非磁性結晶粒界の形成を促進するために添加されるもので、Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、YまたはCeのうちの少なくとも1つの元素の酸化物あるいは窒化物が好ましい。磁気記録層のノイズ、熱安定性を両立するためには、添加量は磁気記録層に対して4モル%以上、12モル%以下とすることが必要である。添加量が4モル%未満の場合は強磁性結晶粒の分離が不十分となるため、Hcが低下し、ノイズが増加する。一方、12モル%を超える場合は、結晶粒径が例えば約4nm以下にまで微細化する結果、本来強磁性となるべき結晶粒のうちで常磁性化した粒子の割合が増加して、Hcが低下し、熱揺らぎの問題が生じる。
- [0050] 磁気記録層はCo、Pt、CrおよびBからなるhcp構造の強磁性結晶粒を酸化物または窒化物から構成される非磁性結晶粒界が取り巻く構造とすることが好適である。このように構成することで、強磁性結晶粒相互間の磁気的相互作用を低減してノイズ

が一層低減する。

- [0051] 保護層6、16は、従来より使用されている保護膜を用いることができ、例えば、カーボンを主体とする保護膜を用いることができる。また、潤滑剤層7、17も、従来より使用されている材料を用いることができ、例えば、パーフルオロポリエーテル系の液体潤滑剤を用いることができる。なお、保護層の膜厚等の条件や、潤滑剤層の膜厚等の条件は、通常の磁気記録媒体で用いられる諸条件をそのまま用いることができる。
- [0052] 本発明の磁気記録装置は、本発明の垂直磁気記録媒体から形成される記録手段と、前記記録手段を駆動(回転)させるための駆動手段(スピンドルモータなど)と、書込用ヘッド(単磁極ヘッドなど)および読取用ヘッド(GMRヘッドなど)を含む読取/書込(read/write)手段と、前記読取/書込手段を前記プラッターの適切な位置に移動させるための位置決定手段(ボイスコイルモータおよび制御部など)と、外部機器と通信を行い、外部機器への情報の送信および外部機器から受信した情報の記録を制御するための制御手段(LSIなどの電子部品および通信用コネクタなどから構成される)とを少なくとも含む。
- [0053] 以下に本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法の実施例について説明する。なお 、これらの実施例は、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法を好適に説明するた めの代表例に過ぎず、これらに限定されるものではない。

実施例 1

- [0054] 本実施例では、図2の構成の単層垂直媒体にてCr, B添加量を変化して作製した 例について説明する。
- [0055] 非磁性基体11として表面が平滑な化学強化ガラス基板(例えばHOYA社製N-5 ガラス基板)を用い、これを洗浄後スパッタリング装置内に導入し、Taターゲットを用いてArガス圧5mTorr下で非晶質のTaからなる第1のシード層131を膜厚10nmで形成した後、非磁性のNi基合金であるNi Fe Cr ターゲット(下付の数字は原子%で表した組成比を示す。以下同様である。)を用い、Arガス圧20mTorr下で非磁性NiFeCrからなる第2のシード層132を膜厚15nmで成膜した。さらにIrターゲットを用い、Arガス圧30mTorr下でIr下地層14を膜厚15nmで成膜した。その後、93モル%(Co Pt Cr B)-7モル%(SiN)ターゲットを用いてCoPtCrB-SiN磁

気記録層15をArガス圧30mTorrで膜厚12nmにて成膜した。この際、x=2~14、y=0~7の範囲でCr, B添加量を変化させたものについてそれぞれ作製した。比較のために、B添加しない例についても作製している。最後にカーボンターゲットを用いてカーボンからなる保護層4nmを成膜後、真空装置から取り出した。その後、パーフルオロポリエーテルからなる液体潤滑材層2nmをディップ法により形成し、単層垂直媒体とした。

- [0056] 磁気記録層の成膜にはRFスパッタリングを用い、それ以外の各層は全てDCマグネトロンスパッタリング法により行った。また、基板の加熱処理は行っていない。 実施例 2
- [0057] 本実施例では、図1の構成の二層垂直媒体にてCr, B添加量を変化して作製した 例について説明する。
- [0058] 軟磁性裏打ち層2として、Co₉₁ Ta₂ Zr₅ターゲットを用い、Arガス圧5mTorr下で非晶質のCoTaZr軟磁性裏打ち層を膜厚150nmにて形成し、シード層3を非磁性NiFeCrからなる単層(実施例1の第2のシード層に相当する)として、Taからなる第1のシード層を形成しなかったこと以外は、全て実施例1と同様にして、二層垂直媒体を作製した。

実施例3

- [0059] 本実施例では、図2の構成の単層垂直媒体にてSiN添加量を変化して作製した例 について説明する。
- [0060] 磁気記録層としてCoPtCrB-SiN磁気記録層を形成する際、(100-z)モル%(Co
 Pt Cr B)-zモル%(SiN)ターゲットを用いてz=2〜14の範囲でSiN添加量を
 変化させたものについてそれぞれ作製すること以外は、全て実施例1と同様にして、
 単層垂直媒体を作製した。

実施例 4

- [0061] 本実施例では、図1の構成の二層垂直媒体にてSiN添加量を変化して作製した例 について説明する。
- [0062] 磁気記録層としてCoPtCrB-SiN磁気記録層を形成する際、(100-z)モル% (Co $_{75}$ Lt Cr $_{15}$ Dt $_{75}$ Lt $_{15}$ T $_{3}$ Pt $_{15}$ Cr $_{3}$ Dr $_{3}$ Pt $_{4}$ Cr $_{5}$ Dr $_{5}$ Lt $_{7}$ SiN添加量を

変化させたものについてそれぞれ作製すること以外は、全て実施例2と同様にして、 二層垂直媒体を作製した。

[0063] (下地層、Cr、B添加量の作用、効果)

実施例1、2の磁気記録媒体評価結果について述べる。実施例1の単層垂直媒体に関しては、磁気トルクメーターを用いて垂直磁気異方性定数Kuを求め、AC消磁後の媒体表面を磁気力顕微鏡(MFM)観察して得た画像より、磁気クラスターサイズを求めた。実施例2の二層垂直媒体に関しては、単磁極/GMRへッドを用いてスピンスタンドテスターにて電磁変換特性を評価した。なお、単層垂直媒体のTaからなる第1のシード層、二層垂直媒体のCoTaZr軟磁性裏打ち層は共に非晶質の結晶構造をとるため、上層のNiFeCrシード層(または第2のシード層)、それに続くIr下地層、CoPtCrB-SiN磁気記録層の結晶配向や微細構造には影響を与えず、単層垂直媒体と二層垂直媒体のCoPtCrB-SiN磁気記録層の特性は一致していると考えてよい。

- [0064] 第3図に、B濃度が0、0.5、3、5、7原子%それぞれにおける、KuのCr濃度依存性を示す。本発明に対する比較例にあたる、Bを添加しないB=0原子%の場合、Cr濃度の増加に伴い、単調にKuが低下する。一方、B=0.5、3、5原子%の場合、Cr濃度が12原子%以下の範囲では、Cr濃度の大きさによらずKu=5.0×10⁶erg/cc以上という大きな値を示すが、Cr=12原子%より大きくなるとKuが低下し始める。このように、B添加により下地層表面に核形成サイトが形成され、強磁性結晶粒の結晶性が改善される結果、Kuは向上し、Cr濃度が12原子%以下の範囲では、Cr濃度に依存せず、その大きなKuを維持していることがわかる。ここで、B=7原子%の場合、B=0原子%の場合に比べKuが小さく、かつCr濃度に対する減少割合も大きい。これは、B添加量が大きすぎるために、SiN非磁性粒界成分に含まれる窒素によって窒化されるBが出現し始め、逆に強磁性結晶粒の配向を妨げる結果となることがわかる。
- [0065] 第4図に、B濃度が0、0.5、3、5、7原子%それぞれにおける、磁気クラスターサイズのCr濃度依存性を示す。本発明に対する比較例にあたる、Bを添加しないB=0 原子%の場合、Cr濃度の増加に伴い、単調に磁気クラスターサイズは低減するが、

Cr濃度が少ない例えばCr=2原子%で磁気クラスターサイズは86nmと非常に大きい。B=0.5、3、5原子%の場合、Cr濃度増加により磁気クラスターサイズは低減する。この傾向はB=0原子%の場合と同様であるが、Cr濃度が少ない範囲でも磁気クラスターサイズが小さい点が異なる。例えば、B=3原子%の場合に、Cr=2原子%で磁気クラスターサイズは42nmと、B=0原子%の場合の半分以下である。このように、比較的低いCr濃度でも磁気クラスターサイズの低減効果をもたらすのは、Bが核形成サイトになり、Co結晶粒成長の起点になる結果、従来は結晶粒内に存在していたCrの一部が結晶粒界へ偏析するためである。すなわち、磁気記録層の初期成長領域での偏析構造が改善され、磁気的な相互作用が低減したためである。B量をさらに増加させたB=7原子%の場合、B=0.5~5原子%の場合に比べ磁気クラスターサイズは大きく、49~62nmという値である。これは、前述した通り、核生成サイトとならずに窒化したBにより、初期成長領域の偏析構造が阻害されたためである。また、Cr濃度を増加させたときの磁気クラスターサイズの低減割合が非常に小さく、窒化されたBが存在する場合は、Crの偏析が起こりにくいことがわかる。

- [0066] 次に、耐食性の評価として、Co溶出量の測定を行った。詳細は次の通りである。磁気記録媒体を温度85℃かつ相対湿度80%の高温高湿環境下に96時間放置した後、50mlの純水中で磁気記録媒体を3分間揺動させて溶出したCoを抽出し、純水中のCo濃度をICP発光分光分析法によって測定し、磁気記録媒体の単位表面積あたりのCo溶出量を算出した。実施例1で作製した二層垂直媒体に関して、Co溶出量を調べた結果を図6に示す。Cr=2、7、12原子%のそれぞれについて、Co溶出量のB濃度依存性を示す。この範囲のCr濃度では、いずれもB添加濃度0.5~5原子%の範囲でCo溶出量が最小となった。以上のように、B添加は耐食性の向上にも効果があることが明らかとなった。
- [0067] 第3図での説明で述べたKu、および第4図での説明で述べた磁気クラスターサイズの結果をまとめると、Bを添加し、かつ添加濃度が5原子%以下の場合、Cr濃度が12原子%以下の範囲で、Ku>5.0×10⁶erg/ccと高熱安定性で、かつ磁気クラスターサイズが約20nmと非常に小さくすることが可能となる。また、Co溶出量も大幅に低減した。すなわち、高熱安定性と低ノイズ化の両立を果たし、高耐食性をも実現で

きることがわかる。

- [8900] 引き続いて、二層垂直媒体の電磁変換特性評価結果について述べる。線記録密 度600kFCI(kilo Flux Change per Inch)でのSNRを評価したところ、SNRは磁気クラ スターサイズと相関関係がみられ、磁気クラスターサイズが小さいほど、SNRが高か った。例えば、Cr濃度12原子%でB濃度が0、0. 5、3、5、7原子%の場合のSNR は、それぞれ3.9、8.1、8.4、8.2、4.1dBであった。5原子%以下でBを添加し た場合は、Bを添加しない場合に比べ、SNRは4.0dB以上、すなわち倍以上の増 加がみられた。さらに、線記録密度100kFCIで書き込んだ信号の経時変化を評価し た。その結果、Kuが大きいか、あるいは磁気クラスターサイズが大きいほど、信号劣 化の割合が小さい傾向にあり、中でもKu>5. 0×10^6 erg/ccであるものの信号劣 化は-0.01%/decade以下であり、信号劣化は極めて小さかった。例えば、先にS NRの説明でも例に挙げたCr濃度12原子%でB濃度が0、0.5、3、5、7原子%の 場合の信号劣化は、それぞれ、-0. 12、-0. 002、-0. 005、-0. 004、-4. 71% /decadeであった。 先のSNRの結果と併せて考えると、 5原子%以下のB添加の場 合に、熱安定性に優れ、かつ高SNRにも優れたものとなっていることがわかる。これ らは、前述したのKuおよび磁気クラスターサイズの結果を反映したものになっていた
- [0069] 実施例1、2では、SiN濃度を7モル%一定とした例について説明したが、4~12モル%の範囲でも、同様なB添加の効果が得られた。すなわち、非磁性粒界成分の濃度が適度であり、強磁性を有する結晶粒を非磁性の結晶粒界が取り巻く偏析構造を形成する範囲であれば、B添加の効果を発揮することが可能である。また、Pt量が変化しても、前述の傾向は変わらず、B添加の効果がみられた。
- [0070] また、実施例1、2において非磁性粒界成分はSiの窒化物の場合について説明したが、これをSiO などの酸化物、あるいはCr、Al、Ti、Ta、Hf、Zr、Y、Ceの酸化物あるいは窒化物とした場合でも全く同様の効果を発揮することも確認している。
- [0071] (酸化物、窒化物の作用、効果)

次に、実施例3、4の磁気記録媒体評価結果について述べる。実施例3の単層垂 直媒体に関しては、振動試料型磁力計(VSM)を用いて得られたヒステリシスループ より、保磁力Hcを求めた。実施例4の二層垂直媒体に関しては、単磁極/GMRへッドを用いてスピンスタンドテスターにて電磁変換特性を評価し、線記録密度600kFC IでのSNRを求めた。第5図に、HcのSiN濃度依存性を示す。2~4モル%で急激にHcは向上し、その後8モル%前後で極大値を取り、12~14モル%で急激に低下する。SiN濃度が低過ぎる場合は、偏析構造が形成されず、Hcが低い。一方、SiN濃度が高すぎる場合は、結晶粒径が約4nm以下にまで微細化し、常磁性化した粒子の割合が増加し、熱揺らぎの影響によりHcが小さくなっている。本実施例においては、Hc>5000Oeの4~12モル%で良好な偏析構造を形成していることがわかる。電磁変換特性評価から得たSNRのSiN濃度に対する変化は、前述したHcの傾向と一致していた。SiN濃度が低い時にSNRが小さいのは、偏析構造の形成が不十分で磁気クラスターサイズが大きく、ノイズが大きいためであった。一方、SiNが大きいときにSNRが劣化するのは、熱揺らぎによる信号出力低下の影響が大きいためであった。このように、偏析構造を形成するには、まず非磁性粒界成分の濃度を最適化する必要があることがわかる。

- [0072] 実施例3, 4では、窒化物がSiNの場合を示したが、(100-d)モル%($Co_{100-a-b-c}$ P t_a Cr_B。)-dモル%M(ここでMはCr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、Y、Ceのうちの少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物)において0<ta \leq 40、ta \leq 40、ta \leq 40、ta \leq 40、ta \in 40 \in 50 \in 60 \in 60 \in 60 \in 70 \in 70
- [0073] なお、実施例1ないし4において、下地層はIrとしたが、Ru、Rh、Os、Ptあるいはこれらの元素から構成される合金材料においては、Ir下地層の場合と全く同様な結果を得た。これ以外の、結晶構造がhcpあるいはfccで磁気記録層の配向制御にふさわしいと考えられたTiあるいはNiを下地層に用いて同様な実験を行ったが、B添加の効果はみられず、B添加量を大きくするに従って、単調にKuが低下するという結果であった。このように、磁気記録層に含まれるBが核形成サイトとなりうるには、下地層材料をRu、Rh、Os、Ir、Ptあるいはこれらの元素から構成される合金材料とする必要がある。

請求の範囲

[1] 非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、

前記下地層は、Ru、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素からなり、

前記磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つを含有し、

前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であることを特徴とする垂直磁気記録媒体。

- [2] 前記磁気記録層は、六方最密充填の結晶構造であって強磁性を有するCo、Pt、CrおよびBからなる結晶粒を、前記酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つからなる非磁性の結晶粒界が取り巻く構造であることを特徴とする請求項1に記載の垂直磁気記録媒体。
- [3] 前記磁気記録層を構成する結晶粒が、前記下地層の結晶粒上にエピタキシャル成長していることを特徴とする請求項2に記載の垂直磁気記録媒体。
- [4] 前記酸化物または窒化物が、Cr、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、YまたはCeのうちの少なくとも1つの元素の酸化物または窒化物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。
- [5] 前記下地層の直下にシード層をさらに設けることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。
- [6] 前記非磁性基体と前記下地層の間に軟磁性裏打ち層をさらに設けることを特徴とした請求項1ないし5のいずれかに記載の垂直磁気記録媒体。
- [7] 非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体において、

前記下地層をRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素からなるターゲットを用いたスパッタリング法により形成し、

前記磁気記録層を、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つを含有し、組成比が、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、BがO. 5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することを特徴とする垂直磁気記録媒体の製造方法。

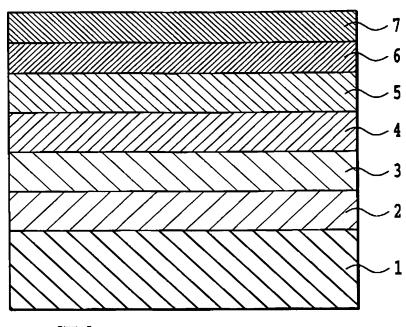
[8] 非磁性基体上に少なくとも下地層、磁気記録層、保護層および潤滑剤層が順次積層されてなる垂直磁気記録媒体を有する磁気記録装置において、

前記下地層はRu、Rh、Os、IrまたはPtのうちから選ばれた少なくとも1つの元素からなり、

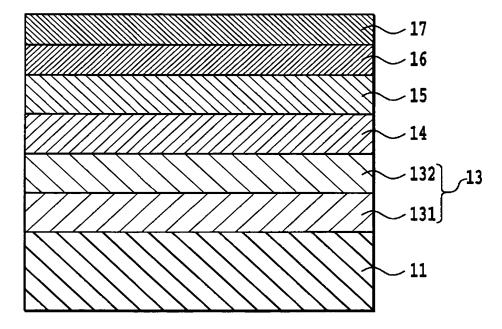
前記磁気記録層は、少なくともCo、Pt、CrおよびBを含有し、かつ酸化物または窒化物のうちの少なくとも1つを含有し、

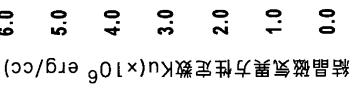
前記磁気記録層の組成比は、Co、Pt、CrおよびBの総和に対してCrが2原子%以上、12原子%以下であり、Bが0.5原子%以上、5原子%以下であり、さらに前記酸化物および窒化物の総和が前記磁気記録層の4モル%以上、12モル%以下であることを特徴とする磁気記録装置。

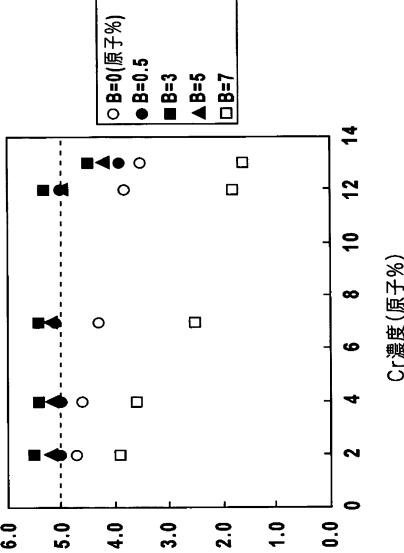




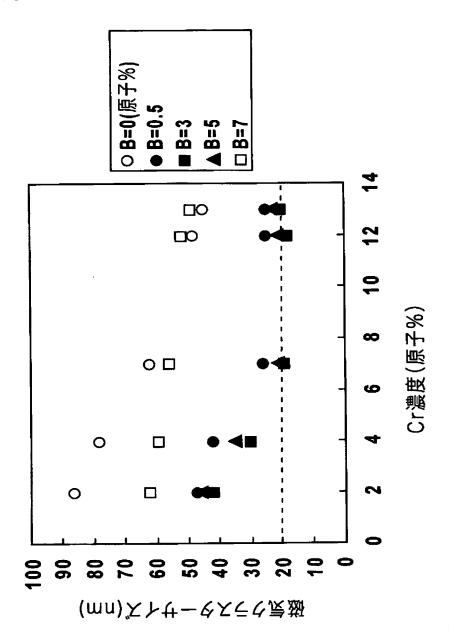
[図2]

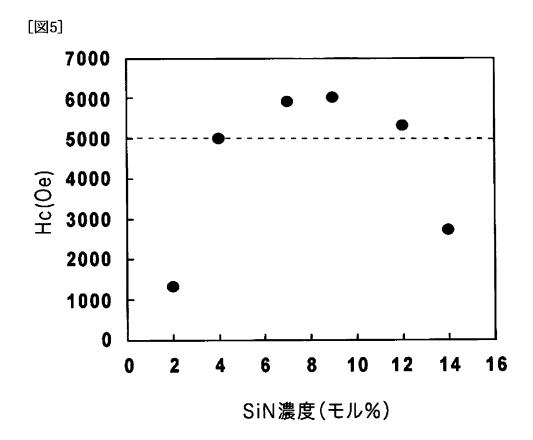


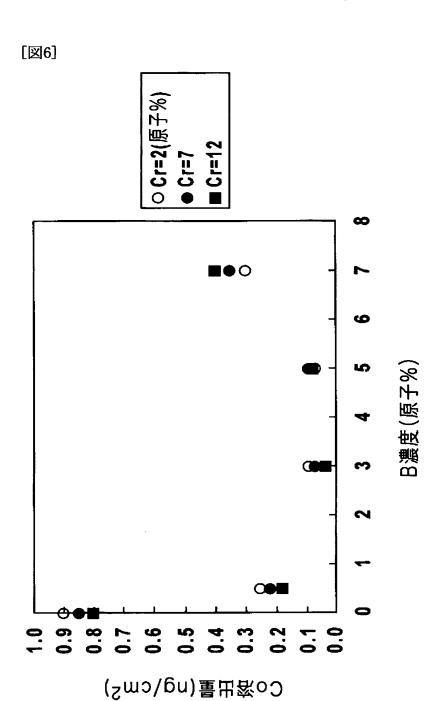




[図4]







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004468

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G11B5/65, 5/738, 5/667, 5/851						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SE.						
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ G11B5/62-5/858						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.			
A	JP 2003-77122 A (Fuji Electr: 14 March, 2003 (14.03.03), Full text; all drawings & US 2003/64253 A1	ic Co., Ltd.),	1-8			
A	JP 2003-346317 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Full text; all drawings & US 2003/219630 A1 & EP 1365389 A2		1-8			
A	JP 2003-91811 A (Showa Denko 28 March, 2003 (28.03.03), Par. No. [0022] & US 2003/59651 A1	Kabushiki Kaisha),	1-8			
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 04 April, 2005 (04.04.05)		Date of mailing of the international sear 26 April, 2005 (26.				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004468

		FC1/0F2	005/004468
C (Continuation)). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
А	JP 2003-162812 A (Fuji Electric Co., Ltd 06 June, 2003 (06.06.03), Full text; all drawings (Family: none)	1.),	1-8
А	JP 2004-22082 A (Fuji Electric Holdings Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text; all drawings (Family: none)	Co.,	1-8
A	JP 2004-310910 A (Showa Denko Kabushiki 04 November, 2004 (04.11.04), Full text; all drawings (Family: none)	Kaisha),	1-8

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

Α. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. 7 G11B5/65, 5/738, 5/667, 5/851 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. 7 G11B5/62-5/858 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 2003-77122 A (富士電機株式会社) 1 - 8Α 2003.03.14 全文、全図 & US 2003/64253 A1 JP 2003-346317 A (富士写真フイルム株式会社) Α 1 - 82003.12.05 全文、全図 & US 2003/219630 A1 & EP 1365389 A2 JP 2003-91811 A (昭和電工株式会社) Α 1 - 82003.03.28 [0022] & US 2003/59651 A1 区欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査報告の発送日 26. 4. 2005 国際調査を完了した日 04.04.2005 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 5 D 3045 日本国特許庁(ISA/JP) 橘 均憲 郵便番号100-8915

東京都千代田区設が関三丁目4番3号

引用文献の	関連すると認められる文献 関連する			
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
A	JP 2003-162812 A (富士電機株式会社) 2003.06.06 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8		
A	JP 2004-22082 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2004.01.22 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8		
A	JP 2004-310910 A (昭和電工株式会社) 2004.11.04 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8		
·		·		
·				